

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010191226

WPI Acc No: 1995-092480/199513

XRAM Acc No: C95-041872

XRXP Acc No: N95-073107

**Toner for electrophotography - contains lactic acid-based resin as binder for easy deinking allowing recycling of copy sheets, is biodegradable and has good image forming properties**

Patent Assignee: SHIMADZU CORP (SHMA ); TOMOEGAWA PAPER CO LTD (TOMO );  
TOMOEGAWA SEISHISHO KK (TOMO )

Inventor: KUBOTA H; OZEKI E

Number of Countries: 005 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 640882	A1	19950301	EP 94306341	A	19940830	199513 B
JP 7120975	A	19950512	JP 94200250	A	19940802	199528
US 5667927	A	19970916	US 94297897	A	19940830	199743
			US 96605962	A	19960223	
EP 640882	B1	19990210	EP 94306341	A	19940830	199911
DE 69416470	E	19990325	DE 616470	A	19940830	199918
			EP 94306341	A	19940830	
JP 2909873	B2	19990623	JP 94200250	A	19940802	199930

Priority Applications (No Type Date): JP 94200250 A 19940802; JP 93235939 A 19930830

Cited Patents: 01Jnl.Ref; EP 203818; WO 9201245

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 640882	A1	E 11	G03G-009/087	
			Designated States (Regional): DE FR GB	
JP 7120975	A	8	G03G-009/087	
US 5667927	A	8	G03G-009/087	CIP of application US 94297897
EP 640882	B1	E	G03G-009/087	
			Designated States (Regional): DE FR GB	
DE 69416470	E		G03G-009/087	Based on patent EP 640882
JP 2909873	B2	8	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 7120975

Abstract (Basic): EP 640882 A

An electrophotographic toner contains a binder resin comprising a lactic acid-based resin of formula H-(-O-CH(CH<sub>3</sub>)-CO-)<sub>n</sub>-OR (I). In (I), R = H, alkyl, an alkali metal or an alkaline earth metal; and n = 10 to 20,000.

Also claimed are processes (A) and (B) for preparing the above toner. In process (A) the resin (I) is mixed with at least one of the following additives: a colourant, a charge control agent and an offset preventer. In process (B) a monomer which forms resin (I) is polymerised in the presence of at least one of the said additives.

USE - Developing electrophotographic images with toner which permits reclaiming and recycling of the copying paper.

ADVANTAGE - The toner enables easy deinking with existing deinking systems. It is also biodegradable and can be disposed of without problems. The toner has good properties due to the uniform dispersion of additives.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5667927 A

A toner for electrophotography, which contains, as a binder resin, a lactic acid-based resin of the formula (1), H-[-O-CH(CH<sub>3</sub>)-CO-]<sub>n</sub>-OR (1), R = an alkali metal or an alkaline earth metal, and n = 10-20,000.  
Dwg.0/0

Title Terms: TONER; ELECTROPHOTOGRAPHIC; CONTAIN; LACTIC; ACID; BASED; RESIN; BIND; EASY; DE; INK; ALLOW; RECYCLE; COPY; SHEET; BIODEGRADABLE; IMAGE; FORMING; PROPERTIES

Derwent Class: A23; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/087

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E02; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 017; G2142 G2131 D01 F43 D11 D10 D23 D22 D31 D46 D50 D86; R00009  
G2108 D01 D11 D10 D50 D60 D83 F27 F26 F36 F35; H0000; P0839-R F41  
D01 D63; L9999 L2573 L2506; L9999 L2186-R; M9999 M2153-R; M9999  
M2379-R; M9999 M2415; L9999 L2744 L2733; P0055; M9999 M2186; L9999  
L2391; L9999 L2153-R; L9999 L2517 L2506

\*002\* 017; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53; H0000; H0011-R; S9999 S1376;  
P1150

\*003\* 017; H0317

\*004\* 017; ND01; ND04; B9999 B5094 B4977 B4740; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606;  
Q9999 Q6791; B9999 B3021 B3010

\*005\* 017; 1A-R; 2A-R; H0157

\*006\* 017; R00950 D01 D11 D10 D50 D92 F27 F26; H0226

\*007\* 017; R05350 D01 D11 D10 D50 D61 D93 F36 F35 Sn 4A; C999 C102 C000;  
C999 C271; C999 C306; C999 C328

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-120975

(43)公開日 平成7年(1995)5月12日

(51)Int.Cl.\*

G 0 3 G 9/087  
9/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

3 2 1

3 8 4

3 9 1

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平6-200250

(22)出願日 平成6年(1994)8月2日

(31)優先権主張番号 特願平5-235939

(32)優先日 平5(1993)8月30日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(71)出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72)発明者 久保田 英之

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所化成品事業部内

(72)発明者 小関 英一

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

株式会社島津製作所三条工場内

(74)代理人 弁理士 小林 正明

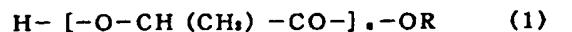
(54)【発明の名称】 電子写真用トナーおよびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 乳酸系樹脂を結着樹脂として含有する電子写真用トナー

【効果】 この電子写真用トナーを使用して複写した紙は、アルカリ性で水に分散離解したときには紙とトナーとの結着力が低くなるため、使用済み複写紙から脱墨バルブを容易に得ることができ、また生分解性を有するので廃棄上の問題を生じない。

## 【特許請求の範囲】



〔式中、Rは水素原子、アルキル基、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を示し、nは10~20,000の整数を示す〕で示される乳酸系樹脂を結着樹脂として含※



〔式中、Rは水素原子、アルキル基、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を示し、nは10~20,000の整数を示す〕で示される乳酸系樹脂が、着色剤、電荷制御剤およびオフセット防止剤から選ばれた少なくとも一★10ある式(1)



〔式中、Rは水素原子、アルキル基、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を示し、nは10~20,000の整数を示す〕で示される乳酸系樹脂を形成する単量体を、着色剤、電荷制御剤およびオフセット防止剤から選ばれた少なくとも一種の添加剤の存在下で重合せしめる工程を含むことを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真用トナーに関する。さらに詳しくは、現在の脱墨システムをそのまま利用できる加水分解性、生分解性を有する脱墨しやすく、かつ廃棄物処理の容易な電子写真用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、森林資源保護、地球温暖化の抑制という環境保護および廃棄物処理の両方の見地から世界的に古紙の利用を促進する動きが盛んである。古紙の利用を促進する方法としては、再生紙における脱墨パルプ配合率の向上、上質紙、情報産業用紙に対する脱墨パルプ配合方法の検討などの方法がある。このためには、新聞、雑誌等の印刷物から発生する古紙から得られた脱墨パルプについて、白色度向上、脱インキ率の向上、除塵率の向上などによる品質向上を図る必要がある。一方電子写真方式を用いた複写機およびプリンターが広く普及したため、使用済複写紙の廃棄量も増加している。このため、使用済複写紙から脱墨パルプを得ようとする試みも提案されている。しかし複写紙では、着色剤と結着樹脂を主成分とするトナーが紙の表面に強固に固着しているため、従来の脱墨処理法では高品質の脱墨パルプを得ることは困難である。

【0003】地球環境保護の見地からは、廃棄物の安全性も重要な問題である。イタリアでは、プラスチック廃棄物問題を解決するため、1987年以降、非分解性のショッピングバッグ1枚につき100リラの課税を実施している。さらに1991年以降は、ショッピングバッグおよびボトルは生分解性を有する材料で製造しなければならないとして法律も公布された。他の欧州諸国やアメリカの各州でも、プラスチックの使用規制や分解性高

## \* \* \* 【請求項1】 式(1)

※有することを特徴とする電子写真用トナー。

## 【請求項2】 式(1)

★種の添加剤の存在下で重合されたものであることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 重合して電子写真用トナーの構成成分である式(1)

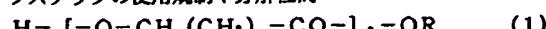
分子への転換に関する法案が検討されている。このような状況下に、生分解性樹脂の開発が進められており、医療材料に関してはかなりの実用化例がある。農業分野では、マルチファイルや徐放性農薬、肥料、園芸資材等に実用化されている。レジャー分野では釣り糸、釣り用品、ゴルフティ等に実用化されている。さらには、日用品の包装材料としては、一部生活用品の容器等で実用化されている。

20 【0004】 使用済み複写紙あるいは電子写真プロセスで出る廃トナーについても、廃棄上問題の無いトナーが求められている。特開平4-179967号公報は、特定のポリエステル系の生分解性結着樹脂を含有するトナーを提案している。しかしこのトナーは、吸湿性が大きく、帯電性が安定せず、しかもアルカリに不溶であるため、脱墨性が不十分であるという問題点を有するものであった。また従来の電子写真用トナーの製造方法は、一般に次の通りである。トナーの構成成分である結着樹脂、着色剤、オフセット防止剤、およびその他の必要に応じて添加される添加剤を予備混合する。この混合物を加熱して結着樹脂等を溶融せしめた状態で混練し、得られた塊状体を粉砕して所要の粒子径を有するトナーを製造する。しかしながら、この従来の製造方法においては、溶融混練時に、結着樹脂に対する各種添加剤の分散性が悪かった。このため溶融混練時に、極めて厳格な条件を設定する必要があった。また得られたトナーは、トナーの帯電均一性、オフセット防止性等の実用物性にしばしば問題を残すことがあった。

【0005】 40 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、トナーとしての諸特性を満足するのは勿論、従来実施されているアルカリを使用した脱墨プロセスでの脱墨を容易とすることで使用済み複写紙の再利用を促進し、かつ廃トナーによる環境破壊という問題を克服できる電子写真用トナー、および該トナーの製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、式(1)



〔式中、Rは水素原子、アルキル基、好ましくは炭素原子数1～20のアルキル基、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を示し、nは10～20,000、好ましくは200～4000の整数を示す〕で示される乳酸系樹脂\*



〔式中、Rは水素原子、アルキル基、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を示し、nは10～20,000の整数を示す〕で示される乳酸系樹脂を形成する単量体を、着色剤、電荷制御剤およびオフセット防止剤から選ばれた少なくとも一種の添加剤の存在下で重合せしめる工程を含むことを特徴とする電子写真用トナーの製造方法を提供する。

【0007】本発明者らは、トナーの廃棄、使用済み複写紙の再生を容易ならしめるべく観察研究に努めた。その結果、グルコースを乳酸酵解させて得られた乳酸を、直接脱水縮合または乳酸の環状二量体（ラクチド）を開環重合し、得られた乳酸系樹脂を接着剤としてトナーに含有せしめるならば、トナーに加水分解性と生分解性とを付与できること、これにより上記の目的を達成できることを見いだした。

【0008】乳酸の環状二量体（ラクチド）は、乳酸水溶液を濃縮して得られた乳酸重結合物を触媒の存在下で加熱反応（140～200℃）することにより得られる。これを蒸留、再結晶および乾燥したものが開環重合用原料として使用される。ラクチドの開環重合に使用される触媒としては、錫系の化合物が好ましく使用される。乳酸系樹脂の製造用装置としては、エクストルーダー、加圧ニーダー、パンパリーミキサー等が例示される。乳酸系樹脂としては、例えば（株）島津製作所製の「ラクティ」（商品名）が例示される。乳酸系樹脂は、アルカリ性水の存在により容易に加水分解される。このため、コピーされた紙からカーボンブラック等の色素を含むトナーを効率的に除去できるという利点がある。

【0009】本発明で使用される着色剤としては、カーボンブラック、モノアゾ系赤色顔料、ジスアゾ系黄色顔料、キナクリドン系マゼンタ顔料、アントラキノン染料等が例示される。電荷制御剤としては、ニグロシン系染料、第4級アンモニウム塩、モノアゾ系の金属錯塩染料等が例示される。オフセット防止剤としては、重量平均分子量が約1000～45000のポリオレフィンを好適に用いることができる。このポリオレフィンは、乳酸の単量体あるいは二量体、あるいは乳酸系樹脂に対する分散性を良くする必要があること、およびあまり高融点であるとトナーの融着温度を高めることから、適宜の範囲の分子量から選択して使用することが好ましい。特に好ましい範囲は、重量平均分子量で約2000～6000である。またこれらのポリオレフィンは、軟化点が100～180℃、特に好ましくは130～160℃の範囲のものを選択使用することが好ましい。このようなポリオレフィンの具体例としては、ポリエチレン、ポリブ

\*脂を接着樹脂として含有することを特徴とする電子写真用トナーを提供する。さらに本発明は、重合して電子写真用トナーの構成成分である式（1）

ロビレン、ポリブチレンなどを挙げることができる。中でもポリブロビレンが特に好ましい。

【0010】本発明において、有効に使用できるオフセット防止剤としては、さらに次のものを例示できる。ステアリン酸の亜鉛塩、パリウム塩、鉛塩、コバルト塩、カルシウム塩およびマグネシウム塩、オレフィン酸の亜鉛塩、マンガン塩、鉄塩および鉛塩、パルミチン酸の亜鉛塩、コバルト塩およびマグネシウム塩等の脂肪酸金属塩類：炭素原子数16以上の高級脂肪酸類：炭素原子数16以上の高級アルコール類：多価または一価アルコールのエステル類：天然あるいは合成のパラフィン類：脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物類：エチレンビスステアロイルアミド類：上記したオフセット防止剤は、単独でもあるいは二種以上を適宜組合させて使用できる。オフセット防止剤は、該接着樹脂または該接着樹脂を構成する単量体100重量部に対し、一般に0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部配合される。

【0011】本発明の電子写真用トナーには、乳酸系樹脂のほかに他の熱可塑性樹脂を接着樹脂として含有させることもできる。他の熱可塑性樹脂を次に例示する。ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等。接着樹脂として乳酸系樹脂のほかに他の熱可塑性樹脂を併用する場合、他の熱可塑性樹脂の混合割合は接着樹脂全体に対し、80重量%以下、特に50重量%以下であることが好ましい。他の熱可塑性樹脂の割合が80重量%よりも多いと、他の接着樹脂の紙表面への接着強度が強すぎることとなり、脱墨性が低下する。生分解性トナーとして使用する場合には、他の熱可塑性樹脂を混合しないことが好ましい。

【0012】本発明の電子写真用トナーは、接着剤としての乳酸系樹脂のほかに、着色剤、電荷制御剤およびオフセット防止剤その他の添加剤を加え、溶融混練した後冷却し、固化後粉碎分級することで得られる。より好ましくは、着色剤、電荷制御剤およびオフセット防止剤から選ばれた少なくとも一種の添加剤の存在下で重合した乳酸系樹脂に、必要に応じて着色剤、電荷制御剤およびオフセット防止剤等の添加剤を加え、溶融混練した後冷却し、固化後粉碎分級することで得られる。

【0013】上記製造方法のうち後者の製造方法にあっては、接着樹脂中に着色剤、電荷制御剤およびオフセット防止剤等の添加剤を極めて十分に均一に分散した状態で含有せしめることができるという利点がある。これは

接着樹脂を与える単量体に添加剤が混合された状態で単量体を重合することにより、単量体の重合が完了する以前の液体状態の間に添加剤が混合されるためである。すなわち、単量体がそれ自体液体状態（溶液の状態であってよい）であれば、単量体中に添加剤を十分均一に分散させることができる。これにより重合完了後には、樹脂の分子鎖間に添加剤が十分均一に分散されることとなる。

【0014】接着樹脂中に着色剤、特にカーボンブラックが均一に分散されていると、トナーの体積固有抵抗が低下し、安定した帯電特性が発揮される電子写真用トナーを得ることができる。電荷制御剤についても着色剤の場合と同様の効果が奏される。接着樹脂中にオフセット防止剤が均一に分散されていると、実用上有効な非オフセット性を有する加熱ローラー定着用の電子写真用トナ\*

レーラクチド（島津製作所製）	100部
ラウリルアルコール	0.05部
オクチル酸錫（ゴールドシュミット社製“コスマス29”、開環重合用触媒）	0.2部

上記組成からなる原料を二軸混練押出機の原料供給部へ供給した。シリンダーの温度190℃、回転は同方向60rpmで、供給口から空素ガスを供給した。二軸混練機内の平均滞留時間は15分であった。得られたポリマーを口径2mmのノズルから押し出した。冷却固化した※

合成例1で得られた乳酸系樹脂	100部
ポリオレフィンワックス（三井石油化学社製“NP-105”）	2部
電荷制御剤（ヘキスト社製“NXVP434”）	2部
カーボンブラック（三菱化成社製“MA-100”）	6部

上記組成からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径1.2μmである負帯電性トナー粒子を得た。得られたトナー粒子100部と疎水性シリカ（日本エアロジル社製“R972”）0.3部をヘンシェルミキサーを用いて1分間攪拌し、疎水性シリカをトナー粒子に付着させ、電子写真用トナー（A）を得た。

#### 【0017】実施例2

実施例1において、乳酸系樹脂の配合量を50部とし、★

合成例1で得られた乳酸系樹脂	100部
ポリオレフィンワックス（三井石油化学社製“NP-105”）	2部
電荷制御剤（オリエント化学工業社製“ポントロンS-34”）	2部
四三酸化鉄（平均粒子径0.2μm）	40部

上記組成からなる原料を実施例1と同様に操作して、電子写真用トナー（D）を作成した。

#### 【0020】比較例2

実施例3において、乳酸系樹脂の代わりにスチレン/ア

レーラクチド（島津製作所製）	100部
ラウリルアルコール	0.05部
オクチル酸錫（ゴールドシュミット社製“コスマス29”、開環重合用触媒）	0.2部

\*一を得ることができる。本発明の電子写真用トナーには、流動性を付与するために、疎水性シリカ、コロイダルシリカ等の流動化剤、磁性粉末等を配合してもよい。これらの添加剤はトナー粒子の表面にまぶして使用してもよい。本発明の電子写真用トナーは、鉄粉、フェライト、造粒マグネタイト等からなるキャリアと混合し、二成分現像剤として使用することができる。またトナー中に磁性体を含有せしめるときは、キャリアと混合することなくそのまま一成分現像剤として使用することもできる。

【0015】以下実施例に基づきより詳細に説明する。以下の各例において、部および%は特にことわりの無い限りそれぞれ重量部、重量%を意味する。

#### 合成例1

20※後切断して乳酸系樹脂のチップを得た。得たチップの重量平均分子量は10万であった。式（1）におけるnは1400であり、Rはデシル基である。

#### 【0016】実施例1

合成例1で得られた乳酸系樹脂	100部
ポリオレフィンワックス（三井石油化学社製“NP-105”）	2部
電荷制御剤（ヘキスト社製“NXVP434”）	2部
カーボンブラック（三菱化成社製“MA-100”）	6部

★スチレン/アクリル酸エステル共重合樹脂（日本カーパイト社製“NC-6550”）50部を加えた以外は実施例1と同様に操作して、電子写真用トナー（B）を作成した。

#### 【0018】比較例1

実施例1において、乳酸系樹脂の代わりに実施例2で使用したスチレン/アクリル酸エステル共重合樹脂100部を加えた以外が実施例1と同様に操作して電子写真用トナー（C）を作成した。

#### 【0019】実施例3

合成例1で得られた乳酸系樹脂	100部
ポリオレフィンワックス（三井石油化学社製“NP-105”）	2部
電荷制御剤（オリエント化学工業社製“ポントロンS-34”）	2部
四三酸化鉄（平均粒子径0.2μm）	40部

クリル酸エステル共重合樹脂を使用した以外は実施例1と同様に操作して、電子写真用トナー（E）を作成した。

#### 【0021】合成例2

レーラクチド（島津製作所製）	100部
ラウリルアルコール	0.05部
オクチル酸錫（ゴールドシュミット社製“コスマス29”、開環重合用触媒）	0.2部

## カーボンブラック (三菱化成社製 "MA-100") 6部

上記組成からなる原料を二軸混練押出機の原料供給部へ供給した。シリンダーの温度 190°C、回転は同方向 60 rpmで、供給口から空素ガスを供給した。二軸混練機内の平均滞留時間は 15 分であった。得られたポリマーを口径 2 mm のノズルから押し出した。冷却固化した\*

\*後切断して乳酸系樹脂のチップを得た。得られたチップの重量平均分子量は 11 万であった。式 (1) における n は 1500 であり、R はドデシル基である。

## 【0022】実施例 4

## 合成例 2 で得られた乳酸系樹脂 106 部

ポリオレフィンワックス (三井石油化学社製 "NP-105") 2 部

電荷制御剤 (ヘキスト社製 "NXVP434") 2 部

上記組成からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径 1.2 μm である負帯電性トナー粒子を得た。得られたトナー粒子 100 部と疎水性シリカ (日本エアロジル社製 "R 972") \*

疎水性シリカをトナー粒子に付着させ、電子写真用トナー (F) を得た。

## 【0023】合成例 3

## L-ラクチド (島津製作所製) 100 部

ラウリルアルコール 0.05 部

オクチル酸銅 (ゴールドシュミット社製 "コスマス 29"、開環重合用触媒) 0.2 部

## 電荷制御剤 (ヘキスト社製 "NXVP434") 2 部

上記組成からなる原料を二軸混練押出機の原料供給部へ供給した。シリンダーの温度 190°C、回転は同方向 60 rpmで、供給口から空素ガスを供給した。二軸混練機内の平均滞留時間は 15 分であった。得られたポリマーを口径 2 mm のノズルから押し出した。冷却固化した★

★後切断して乳酸系樹脂のチップを得た。得られたチップの重量平均分子量は 11 万であった。式 (1) における n は 1500 であり、R はドデシル基である。

## 【0024】実施例 5

## 合成例 3 で得られた乳酸系樹脂 102 部

カーボンブラック (三菱化成社製 "MA-100") 6 部

ポリオレフィンワックス (三井石油化学社製 "NP-105") 2 部

上記組成からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径 1.2 μm である負帯電性トナー粒子を得た。得られたトナー粒子 100 部と疎水性シリカ (日本エアロジル社製 "R 972") ★

疎水性シリカをトナー粒子に付着させ、電子写真用トナー (G) を得た。

## 【0025】合成例 4

## L-ラクチド (島津製作所製) 100 部

ラウリルアルコール 0.05 部

オクチル酸銅 (ゴールドシュミット社製 "コスマス 29"、開環重合用触媒) 0.2 部

## ポリオレフィンワックス (三井石油化学社製 "NP-105") 2 部

上記組成からなる原料を二軸混練押出機の原料供給部へ供給した。シリンダーの温度 190°C、回転は同方向 60 rpmで、供給口から空素ガスを供給した。二軸混練機内の平均滞留時間は 15 分であった。得られたポリマーを口径 2 mm のノズルから押し出した。冷却固化した◆

◆後切断して乳酸系樹脂のチップを得た。得られたチップの重量平均分子量は 10 万であった。式 (1) における n は 1400 であり、R はドデシル基である。

## 【0026】実施例 6

## 合成例 4 で得られた乳酸系樹脂 102 部

カーボンブラック (三菱化成社製 "MA-100") 6 部

電荷制御剤 (ヘキスト社製 "NXVP434") 2 部

上記組成からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径 1.2 μm である負帯電性トナー粒子を得た。得られたトナー粒子 100 部と疎水性シリカ (日本エアロジル社製 "R 972")

疎水性シリカをトナー粒子に付着させ、電子写真用トナー (H) を得た。

## 【0027】合成例5

L-ラクチド (島津製作所製)	100部
ラウリルアルコール	0.05部
オクチル酸錫 (ゴールドシュミット社製 "コスマス29"、開環重合用触媒)	0.2部
カーボンブラック (三菱化成社製 "MA-100")	6部
ポリオレフィンワックス (三井石油化学社製 "NP-105")	2部
電荷制御剤 (ヘキスト社製 "NXVP434")	2部

上記組成からなる原料を二軸混練押出機の原料供給部へ供給した。シリンダーの温度190°C、回転は同方向60 rpmで、供給口から空素ガスを供給した。二軸混練機内の平均滞留時間は15分であった。得られたポリマーを口径2mmのノズルから押し出した。冷却固化した後切断して乳酸系樹脂のチップを得た。得られたチップの重量平均分子量は12万であった。式(1)におけるnは1650であり、Rはドデシル基である。

## 【0028】実施例7

合成例1で得られた乳酸系樹脂	100部
天然ワックス (野田ワックス社製 "ライスワックス")	2部
電荷制御剤 (ヘキスト社製 "NXVP434")	2部

上記組成からなる原料を実施例1と同様に操作して、平均粒子径12μmの白色トナー(J)を得た。

## 【0030】比較例3

比較例1において、カーボンブラックを使用しない以外は、比較例1と同様に操作して、平均粒子径12μmの白色トナー(K)を得た。

【0031】前記実施例および比較例で得られた各電子写真用トナーについて、下記項目の試験を実施した。

## (1) 脱墨性

実施例1～7、比較例1および2で得られた電子写真用トナーを用いて黑白比6%の試験用画像を75g/m<sup>2</sup>の紙の表面に作像して試験紙を作成した。この試験紙を使って次の条件で評価用手抄シートを作成した。

離解：試験紙 5.0%，NaOH 0.7%，ケイ酸ナトリウム 3.0%，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1.0%，脱墨剤 (ライオン社製 "リブトールS2800") 0.2%の分散液を50°Cで20分間ビーカーで攪拌して離解する。

希釈・脱水・ニーダー処理： 水分散液に水を加え5%

## 【0029】実施例8

合成例1で得られた乳酸系樹脂	100部
天然ワックス (野田ワックス社製 "ライスワックス")	2部
電荷制御剤 (ヘキスト社製 "NXVP434")	2部

に希釈した後、遠心脱水し、さらにパルプ20%、ケイ酸ナトリウム3.0%，NaOH 0.5%となるようにパルプ、ケイ酸ナトリウム等を加えニーダーで離解する。

熟成：ニーダー離解物を50°Cで2時間熟成する。

フローテーション：熟成物に水を加えパルプ濃度1%の分散液を作成し、分散液中に微細な気泡を7分間放出し、液中のトナーを気泡に吸着させて水面に浮上させ、

トナーと水を分離する。

洗浄：脱墨されたパルプ2.4gを水各1リットルにより2回洗浄する。試験用手抄シートの作成：タッピシートマシンにより手抄シート (坪量100g/m<sup>2</sup>) を作成する。

脱墨性の評価：手抄シート9cm<sup>2</sup>中に存在するトナー個数を目視および顕微鏡により100μm以上(目に見える大きさ)と60～100μmの2種に分けて評価する。

【0032】上記試験結果を表1に示す。表中の数値は残存トナー数を表す。

表1

	60μm以上	100μm以上	合計
	個数	個数	個数
実施例1	9	6	15
実施例2	10	10	20
実施例3	9	4	13
実施例4	8	6	14
実施例5	10	5	15
実施例6	10	4	14
実施例7	8	5	13

	11	12
比較例1	3.4	2.8
比較例2	2.8	2.5

表1から明らかなように、本発明の電子写真用トナーは優れた脱墨性を示した。

【0033】(2) 生分解性

試験用トナー(A), (B), (D), (F), (G), (H), (I)および(J)、比較用トナー(C), (E)および(K)を厚さ約50μmのフィルム状に溶融成形し、土壤中に6カ月放置した。その結果、(A), (D), (F), (G), (H), (I)および(J)のフィルムはその形状が完全に消失、(B)のフィルムは大部分が消失していた。これに対し(C), (E)および(K)のフィルムは形状がそのまま残っていた。白色トナー(J)および(K)をそのまま\*

\*ま土壤中に3カ月放置した。(J)は完全に分解したが、(K)は分解しなかった。以上の結果から、本発明の電子写真用トナーは生分解性を有することが明らかである。

【0034】(3) 着色剤分散状態の確認

実施例1, 2, 4および7で得られた粉砕前の混練物を0.5μmの厚さに切り、その断面を光学顕微鏡(400倍)で観察した。その視野におけるカーボンブラックの分散粒子径を表2に示す。表中の数値は、その粒子径におけるカーボンブラックの個数を示す。

【0035】

表2

	10μm以上	10~5μm	5μm以下
	個数	個数	個数
実施例1	7	21	無数
実施例2	6	13	無数
実施例4	0	4	無数
実施例7	0	3	無数

表2から、実施例1, 2, 4および7は着色剤の分散状態は実用上問題がなく、特に実施例4および7は分散状態が良好であることが判る。

【0036】(4) 画像特性および実用特性

実施例1, 2, 4, 5, 6および7で得られたトナー4部、フェライトキャリア(パウダーテック社製“F1530”)96部を混合し、画像評価用二成分系現像剤を作成した。この現像剤を東芝社製電子複写機“BD-3810”で評価したところ、画像濃度が高く、カブリの30ない良好な画像が得られた。コピー初期および5000枚

※枚コピー後の画像特性を表3に示す。各特性の評価方法を次に示す。

摩擦帯電性：東芝ケミカル社製プローオフ摩擦帯電量測定装置を用いて測定した。

画像濃度：マクベス社製反射濃度計“RD-914”を用いて測定した。

カブリ：日本電色社製色差計“Z-1001DP”を用いて測定した。

【0037】

表3

現像剤中の トナー濃度	摩擦帯電量 (μc/g)		画像濃度		カブリ	
	初期	5000枚	初期	5000枚	初期	5000枚
	4.0	4.4	-21.8	-18.6	1.42	1.45
実施例1	4.0	4.2	-22.4	-21.2	1.41	1.42
実施例2	4.0	4.1	-22.3	-21.5	1.42	1.43
実施例4	4.0	3.9	-23.5	-24.2	1.41	1.42
実施例5	4.0	4.2	-22.5	-21.2	1.42	1.44
実施例6	4.0	3.9	-23.4	-24.0	1.42	1.42
実施例7	4.0	3.9	-23.4	-24.0	1.42	1.42

実施例1, 2, 4, 5, 6, 7とも実用上問題はなく、特に実施例4, 7は画像特性のカブリが非常に優れていることが判る。実施例3で得られた電子写真用トナー25部を平均粒径60μmのマグнетタイトキャリア75部と混合し、二成分系現像剤を得た。この現像剤をブリ

ンター(松下電器産業社製、“KX-P4430”)で評価したところ濃度ムラ、カブリのない良好な画像が得られた。さらに5000枚プリント後の画像特性を表4に示した。

【0038】

現像剤中の トナー濃度	摩擦帯電量 (μc/g)		画像濃度		カブリ	
	初期	5000枚	初期	5000枚	初期	5000枚

13

実施例3 25.0 27.9 -18.4 -17.6

14

1.42 1.43 0.64 0.76

【0039】

【発明の効果】本発明の乳酸系樹脂を主樹脂として使用する電子写真用トナーは、アルカリ性で水と反応して樹脂分子が加水分解し結着力が低下する。このため、現在

の脱墨システムをそのまま利用できる脱墨しやすいトナーを提供することができ、使用済複写紙のリサイクルを促進できるという利点がある。また、同時に生分解性を有するため、廃棄上問題のないトナーを提供できる。